

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-159983

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3	7124-2H		
B 4 1 C 1/05		8808-2H		
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/028				
7/038				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-304358

(22) 出願日 平成5年(1993)12月3日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西宮 伸幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 長瀬 博幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 感光性印刷版

(57) 【要約】

【目的】 特にレーザ光で直接書き込み可能で、かつ非画像部にインク汚れを生じることなく、しかも耐刷性にすぐれた感光性印刷版を提供する。

【構成】 (1) ラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合により結合させた表面を有する支持体と、(2) その表面に設けられた光重合性感光層を有する感光性印刷版であり、その光重合性感光層が光開始剤及び400～1000nmに吸収波長を有する増感剤を含む。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) ラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合により結合させた表面を有する支持体、及び(2) 前記表面に設けられた光重合性感光層を有する感光性印刷版であって、前記光重合性感光層が光開始剤及び 400～1000nm に吸収波長を有する増感剤を含有することを特徴とする感光性印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ネガ型印刷版に関し、特に、レーザ光で直接書き込み可能なネガ型平版印刷版(以下、単に「PS版」という)に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決すべき課題】従来より、ネガ型 PS 版は広く知られており、光に当たると硬化するジアゾ樹脂含有感光層を用いるもの、光重合性感光層を用いるもの、光架橋性感光層を用いるものなどがある。ここで、光重合性及び光架橋性という語句は、光によって発生させられた活性化学種によって有機層の重合及び架橋が引き起される性質を意味する。このような PS 版から印刷用の版を作るには、これらの感光性層を有する PS 版の上に透明ネガフィルムの原稿をのせ、紫外光を用いて露光する操作が行なわれる。その原稿が文字からなるものである場合も一度フィルムに原稿をとってから PS 版に露光するという操作が必要であるため、作業が煩雑となっていた。そこで、感光層にある種の高感度な重合性層を用い、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿なしで直接製版する試みが鋭意なされてきた。例えば、特公昭 61-9621 号、特開昭 63-178105 号、特開平 2-244050 号公報等に記載の感光性組成物の使用により、フィルム原稿なしで直接版を作ることが可能である。

【0003】しかしながら、従来のこうした高感度光重合性の印刷版は、印刷版として使用する時の条件にもよるが、感光層/支持体密着力が必ずしも強力ではないため、高速で大部数の印刷に使用すると、ベタ画像が抜け\*

2

\*たり、細線がとんだりする不具合を生ずる。感光層/支持体密着力を強力なものとするために支持体表面の粗面を粗くすると、確かに画像の耐久性は向上するが、反面非画像部の親水性が低下し、印刷に汚れを生じる結果となる。また、ジアゾ樹脂のような下塗り層を用いて感光層/支持体間の密着力を向上させようとしても、ジアゾ基が光分解してそれ自身が支持体に結合するプロセス及び/又はジアゾ基自身と感光層とが結合するプロセスが進行しにくく、比較的多量の露光量を必要とするため、レーザ露光で直接版を作ろうとするシステムとは適合しない。従って、本発明は、高感度な光重合性感光層が感光し、重合する間に該感光層と支持体とが光接着して強固な感光層/支持体密着力を発現し、且つ非画像部が十分な親水性を有する、特にレーザ書き込み可能な光感光性 PS 版を提供することを目的とする。

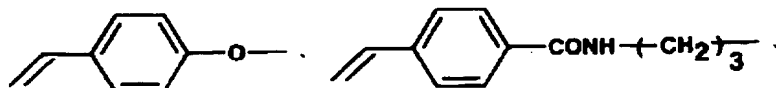
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ラジカルによって付加反応を起し得る官能基を支持体表面上に共有結合により植えつけて、付加反応性支持体を作製し、この上に 400～1000nm の光に対して感度を有する高感度光重合性感光層を塗設することによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到ったものである。即ち、支持体上に共有結合により植えつけられた付加反応性の官能基が光重合性感光層と光接着して強固な感光層/支持体密着力を発現し、且つ非画像部上では該付加反応性官能基が支持体の親水性を低下させるには至らないほどの密度で存在するため、非画像部には十分な親水性が保たれる。

【0005】以下、本発明について詳述する。本発明において、支持体の表面に共有結合により結合する(植えつける)官能基は、ラジカルによる付加反応を起こし得るものであれば、特に限定されない。例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{=CH}_2)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、

## 【0006】

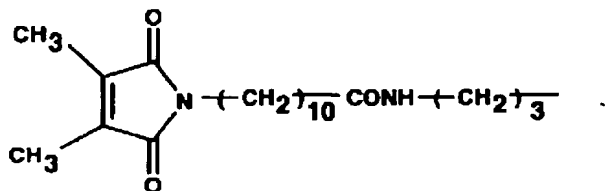
## 【化 1】



【0007】 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$ 、

## 【0008】

## 【化 2】

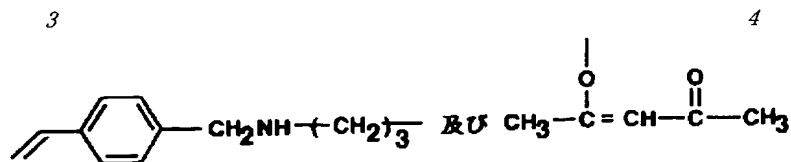


【0009】 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHS}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_2-$ 、

## 【0010】

## 【化 3】

(3)



【0011】を例として挙げることができる。このような付加反応性官能基を共有結合により結合させる支持体としては、印刷機にかけるのに十分な強度を有するシート状のものが使用される。このような支持体としては、例えば、金属板、ポリエステルシート、ポリイミドシート、強化紙などを挙げることができる。高速かつ大部数印刷のための印刷版を得る目的では金属板を基板として用いるのが好ましく、中でもアルミニウム板を常法で脱脂したものを使用するのが好ましい。本発明において用いられるアルミニウム板は純アルミニウム又はアルミニウムを主成分とし微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、ケイ素、鉄、マンガ

ン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金組成としては、10重量%以下の異原子含有率のものである。本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋な

アルミニウムは、製錬技術上製造が困難であるので、できるだけ異原子を含まないものがよい。また、上述した程度の異原子含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に使用しうる素材ということができる。このように本発明に使用されるアルミニウム板は、その組成が特に限定されるものではなく、従来公知、公用の素材のものを適宜利用することができる。好ましい素材としては、JIS A 1050、同1100、同1200、同3003、同3103、同3005が含まれる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚さは、約0.1mm～0.5mm程度である。

【0012】アルミニウム板は、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤又はアルカリ性水溶液で処理する脱脂処理、砂目立処理、陽極酸化処理、及び親水化処理が所望により行われる。砂目立て処理方法には、機械的に表面を粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的に表面を粗面化する方法としては、ボール研摩法、ブラシ研摩法、ブラスト研摩法、バフ研摩法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行って粗面化する方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も利用することができる。このようにして粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理される。

【0013】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成しえるものであればいかなるものでも使用することができる。一般には

硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられ、それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%、液温が5～70℃、電流密度が5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧が1～100V、電解時間が10秒～50分の範囲にあれば適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第4,211,619号明細書に記載されているような低濃度の硫酸中で陽極酸化する方法が好ましい。最も好ましくは5～20重量%の硫酸と3～15重量%のアルミニウムイオンを含有する、温度25～50℃の電解液中で電流密度5～20A/dm<sup>2</sup>の直流で陽極酸化する方法である。陽極酸化皮膜の量は0.1～10g/m<sup>2</sup>とすることができる。

【0014】親水化処理としては、アルカリ金属珪酸塩の水溶液による処理、有機ホスホン酸水溶液による処理が好ましい。アルカリ金属珪酸塩が1～30重量%、好ましくは2～15重量%であり、25℃のpHが10～13である水溶液に、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蔞酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。支持体表面への付加反応性官能基の結合は、有機シリコン化合物を原料として用いる方法によるのが好ましい。付加反応性官能基をR<sub>1</sub>と表わした時、下記式(1)：



(式中、-OR<sub>2</sub>は加水分解可能なアルコキシ基又は-OC

(4)

5

OCH<sub>3</sub>基である。) で表わされる有機シリコン化合物 (1) を用いて支持体を処理し、支持体表面の金属、金属酸化物、水酸化物、-OH 基、又は支持体の化成処理によって形成されたシラノール基などと反応させて、支持体表面と共有結合を形成させて、下記式 (2) :

【0015】

【化4】



【0016】で示される官能基が支持体表面に結合 (又は植え付け) すればよい。式中、R<sub>3</sub>はR<sub>2</sub>と同種もしくは異種のアルキル基又は水素原子、もしくは隣接する別のSi原子との結合を表わす。付加反応性官能基 (R<sub>1</sub>) が中央のSi原子に2個以上結合した下記式 (1a) 又は (1b) :

【0017】

【化5】



【0018】で表わされる有機シリコン化合物 (1a) (1b) を用いることもできる。また、付加反応性官能基が-O-を介して中央のSi原子に結合する官能基である場合は、

【0019】

【化6】



【0020】で表わされる有機シリコン化合物 (1c) を用いることもできる。中央のSi原子に結合する4個のR<sub>1</sub>のうち少なくとも1個が加水分解されずに残っている状態の時に支持体に塗布して使用する。有機シリコン化合物 (1) を支持体上に塗設する際、このものを単独で用いてもよく、又は適当な溶媒で希釈して用いてもよい。支持体上で有機シリコン化合物 (1) をより強固に結合させるために、水及び/又は触媒を加えることができる。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルコール類が好ましく、触媒としては塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などの酸、

6

又はアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基が使用できる。

【0021】支持体上の付加反応性官能基の量は、結合させる付加反応性官能基の種類によって異なるが、100Å<sup>2</sup> 当り一般に0.01~400個、好ましくは0.05~40個、更に好ましくは0.1~5個とすることが適当である。付加反応性官能基量が100Å<sup>2</sup> 当り0.01個より少ないと十分な光接着強度が得られ難い。有機シリコン化合物 (1) を厚く塗り重ねることによって100Å<sup>2</sup> 当りの付加反応性官能基量を実質的に幾らでも多くすることが可能であるが、最表面に顔を出す付加反応性官能基量は100Å<sup>2</sup> 当り高々10個であるので、厚く塗り過ぎて無駄になる。付加反応性官能基量が多過ぎて、PS版として使用した時の非画像部の親水性が不足しないためには、100Å<sup>2</sup> 当りの付加反応性官能基の量は400個以内とするのが好ましい。従って、有機シリコン化合物を用いて支持体表面に付加反応性官能基を結合する (植え付ける) 際は、有機シリコン化合物を希釈する溶媒の種類と量、支持体表面上での加水分解に加える水の量 (加える場合)、支持体表面上での加水分解を促進するための触媒の種類と量 (加える場合)、有機シリコン化合物の溶液を支持体上に施用する方法、支持体に施用した後の乾燥雰囲気、乾燥温度、乾燥時間等のプロセスパラメータを種々変更し、支持体表面に保持される付加反応性官能基量が上記の量の範囲内となるように制御することが必要である。

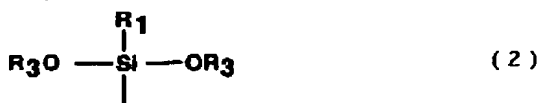
【0022】支持体表面に保持される付加反応性官能基の量は、支持体処理後の表面を適当な方法、例えばケイ光X線分析法、赤外線吸収法等の方法で測定し、表面にあるSi原子量の定量、炭素-炭素の多重結合量の定量等を行なうことによって決定することができる。付加反応性官能基を結合した支持体 (付加反応性支持体) を用いてPS版を構成する場合、式 (1) の有機シリコン化合物のみを用いて支持体の処理をただけでは印刷汚れを生じる場合がある。即ち、付加反応性官能基を結合した支持体上に、一般に光重合性の感光性組成物を塗布して感光層を設け、これに像露光することにより、画像通りの界面光接着を起させた後、現像液で未露光部を取り去ると、支持体上には光のパターン通りの光重合密着膜が残る。そして、これにインクと水を塗ると、インクは光重合接着した像露光部へ、水は未露光部へそれぞれ付着する。そこで、これを印刷版として使用すると、上記有機シリコン化合物を単独で使用する場合、水が付着するべき未露光部に、過剰の有機官能基が存在しやすいため、水の他にインクも付着して、印刷物上に汚れとなって観察されることがある。従って、この印刷汚れを防ぐために、支持体表面上に付加反応性官能基 (R<sub>1</sub>) の他にOH基を多く固定して親水性を強くすることが好ましい。好ましくは、支持体表面への付加反応性官能基の結合において、式 (1) : R<sub>1</sub>Si(OR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> で表わされる

(5)

有機シリコン化合物 (1) の他に、下記式 (3) : Si (OR<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (式中、-OR<sub>4</sub> は加水分解可能なアルコキシ基、アルコシアルコキシ基、アリールオキシ基又は -OCOC H<sub>3</sub> 基であり、R<sub>4</sub> は R<sub>2</sub> と同じであっても異なってもよい。) で表わされる有機シリコン化合物 (3) を併用し、支持体表面に式 (2) :

【0023】

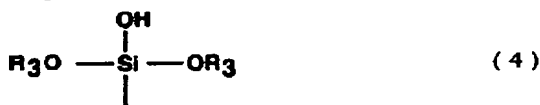
【化7】



【0024】で示される反応サイトを結合すると同時に、式 (4) :

【0025】

【化8】



【0026】で示される親水性サイトを結合することが好ましい。ここで、式中、R<sub>3</sub> はアルキル基、水素原子、又は隣接する別のSi原子との結合を表わすが、R<sub>3</sub> が水素原子であることが親水性の面からは最も好ましい。なお、R<sub>3</sub> が水素原子以外のもののときは、必要に応じて、表面をアルカリ溶液で洗うことによって、親水性を高めることができる。式 (1) の有機シリコン化合物 (1) と一般式 (3) の有機シリコン化合物

(3) との混合比は、支持体の性状によってそれぞれのものの支持体表面への結合 (植えつけ) 効率が変動するため、一概に好適な範囲を決めることができない。しかし、具体的には、両者の比を種々に変えて支持体処理を行ない、付加反応性官能基 R<sub>1</sub> に基づく光接着性と、部分構造 (4) に由来する親水性とが両立する条件を実験的に確定して使用することになる。いずれにしても、付加反応性官能基の密度が前記範囲内になるようにすればよい。具体的には、有機シリコン化合物 (1) に対する有機シリコン化合物 (3) の混合モル比は0.05~200が適当であるが、好ましくは0.2~100、更に好ましくは1~40である。またこの範囲内で、式

(3) の有機シリコン化合物 (3) に由来する親水性基の量を多くすればするほど非画像部の親水性が増す。ただし、親水性基の密度が低い場合でも、付加反応性官能基を親水化処理することによって親水性基の密度を向上させることができる。

【0027】支持体表面への付加反応性官能基の結合には、大別すると、有機シリコン化合物をそのまま用いることからなる上述の方法 (以下、SC法と呼ぶ) の他に、有機シリコン化合物を加水分解するとともに重縮合させて得られた -Si-O-Si-結合を含む無機高分子に付

8

加反応性官能基が固定された形の有機無機複合体を用いることからなる方法 (以下、SG法と呼ぶ) がある。この有機無機複合体を支持体に塗布して乾燥させると、支持体が金属やその酸化物の場合、無機高分子部分が基板と密着し、付加反応性官能基はそのまま支持体表面上に残る。

【0028】SC法の場合、付加反応性官能基が支持体に結合される位置は支持体表面上の特定の性質をもった位置となりやすく、支持体表面上に様に分布させるのが困難な場合がある。つまり、特定の酸点や塩基点においてのみSi原子との間の共有結合が形成され、付加反応性官能基の分布が支持体表面の酸点や塩基点の分布に支配されやすい。従って、光接着強度や非画像部親水性にムラを生じる場合がある。こうした状況の時はSG法に従うのが有利である。細かく見れば、SC法、SG法の他に、中間の態様、例えば式 (1) の有機シリコン化合物 (1) : R<sub>1</sub>Si (OR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 中の OR<sub>2</sub> の一部もしくは全部が加水分解して2分子又は3分子が結合した形の有機シリコン化合物を出発原料として用いる処理も可能である。SG法による付加反応性官能基の結合法に従えば、式 (1) の有機シリコン化合物 (1) を、場合により式 (3) の有機シリコン化合物 (3) と所望の混合比に混合し、液中で、必要により触媒の存在下で、付加反応性官能基 R<sub>1</sub> では反応を起さずに -OR<sub>2</sub> 及び -OR<sub>4</sub> で加水分解させるとともに重縮合反応を行なわせて、中心のSi原子が -Si-O-Si-結合でつながった無機高分子を含む液状組成物として、これを支持体表面に塗布し、場合により乾燥させることによって支持体上に付加反応性官能基を結合する。SG法を用いると、支持体表面上に結合固定される付加反応性官能基の分布が支持体表面の酸点や塩基点などの化学的な性質の分布に左右されることが少ない。また、出発原料として有機シリコン化合物 (1) の他に有機シリコン化合物 (3) を併用する場合、上記式 (2) で示される付加反応性官能基サイトと上記式 (4) で示される親水性サイトとの相対比が有機シリコン化合物 (1) 及び化合物 (3) の仕込み比でほぼ決められるため、最適表面を得るための処方決定の道筋がSC法よりも整然とする利点がある。

【0029】本発明で使用する上記式 (1) で示される有機シリコン化合物 (1) の具体例として、以下のものを挙げるができる。

CH<sub>2</sub>=CH-Si (OCOC H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CH-Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHSi (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>)COCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>)COCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>)COCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>)COCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOCOO- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

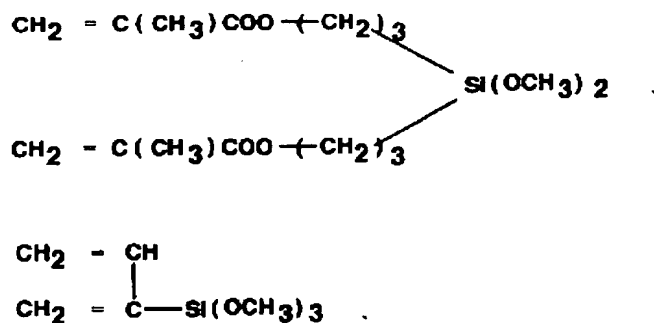
【0030】

【化9】

(6)

9

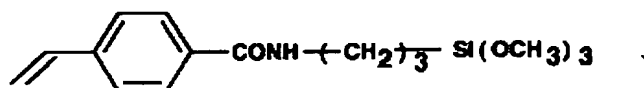
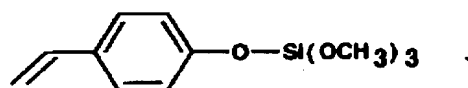
10

【0031】  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

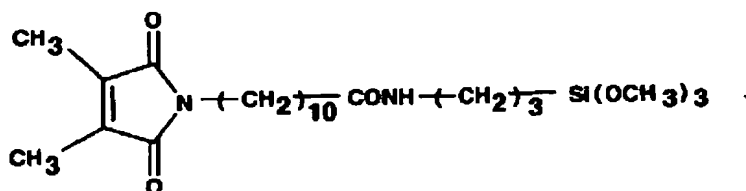
\* 【化10】

【0032】

\*

【0033】  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ※ 【0034】

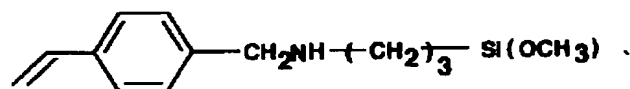
※ 【化11】



【0035】  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_4\text{Si}$   
 $\text{i}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

【0036】

【化12】



【0037】  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。また、式  
 (3) で示される有機シリコン化合物 (3) の具体例  
 としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、  
 テトライソプロポキシシラン、テトラ (n-プロポキシ) シラン、  
 テトラ (n-ブトキシ) シラン、テトラキス (2-エチルブトキシ) シラン、  
 テトラキス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、テトラキス (2-メトキシエトキシ) シラン、  
 テトラフェノキシシラン、テトラアセトキシシランなどを挙げることができ、中でも  
 テトラエトキシシランが好ましい。支持体表面へ付加反応性官能基を結合するのに S C 法を用いる場合も S G 法を

用いる場合も、溶媒の種類、支持体への施用方法、乾燥方法等は共通であるが、S G 法の場合、付加反応性官能基が保持された無機高分子組成物を予かじめ調液しておく必要がある。以下にその好ましい具体例を示す。式

(1) 及び (3) で表わされる有機シリコン化合物

(1) 及び (3) を加水分解とともに重縮合させて S G 法に好適な組成物とするのに使用できる溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルコール類である。溶媒の使用量は、使用する有機シリコン化合物 (1) 及び (3) の総重量に基づいて、一般に 0.2 ~ 500 倍、好ましくは 0.5 ~ 50 倍、更に好ましくは 1 ~ 3 倍である。使用量が 0.2 倍より少ないと反応液が経時でゲル化しやすく不安定となり好ましくない。また、500 倍より多いと、反応が数日を要するようになり好ましくない。有機シリコン化合物を加水分解するために加える水の量は、一般に有機シリコン化合物 1 モル当り 0.5 ~ 1000 モル、好ましくは 1 ~ 100 モル、更に好ましくは 1.5 ~ 10 モルである。水の量が有機シリコン化合物 1 モル当り、0.5 モルより少ない時は、加水分解とそれに続く重縮合反応の進行が非常に遅くなり、安定な表面処理が可能となるまでに数日を要

(7)

11

し好ましくない。一方、水の量が有機シリコン化合物 1 モル当り 1 0 0 0 モルより多くなると、生成した組成物を金属表面に塗設した場合密着不良を起す他、組成物の経時安定性が悪く、すぐにゲル化してしまうことが多いため、塗布作業を安定して行ないにくくなる。

【0038】SG法に好適な組成物を調液するための反応温度は室温～100℃程度が常用されるが、以下に述べる触媒の種類によっては室温以下あるいは100℃以上の温度を用いることもできる。溶媒の沸点よりも高い温度で反応させることも可能であり、必要に応じて反応器に還流冷却器を付設するのがよい。必要に応じて使用される触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、リンゴ酸、シュウ酸などの酸、又はアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基が使用できる。触媒の添加量は、有機シリコン化合物(1)及び場合により追加される有機シリコン化合物(3)の合計量を基準として、有機シリコン化合物1モル当り0.001～1モル、好ましくは0.002～0.7モル、更に好ましくは0.003～0.4モルである。触媒添加量を1モルより多くしても、その添加効果に比べて経済的に特に利益があるわけではない。

【0039】酢酸、リンゴ酸等の弱酸を触媒として使用する時は、反応温度を40℃～100℃の範囲とするのが有利であるが、硫酸、硝酸等の強酸を触媒として使用する時は10℃～60℃の範囲がよい。リン酸を触媒として用いる場合は10℃～90℃で反応を行なわせることができる。SG法に用いる組成物の調液工程、及びこれを基板に塗布し乾燥する工程で、多くの場合熱が加えられるが、揮発性の酸を触媒として使用すると、周囲の装置に揮発して付着し、これを腐食させる場合がある。主として鉄を素材として用いる工程で本方法を使用する場合は、不揮発性の硫酸及び／又はリン酸を触媒として用いるのが好ましい。以上述べたように、式(1)及び(3)で表わされる有機シリコン化合物と、有機溶媒、水、及び場合により触媒からなる組成物を、適当な反応温度、反応時間、及び場合により適当な攪拌条件を選んで反応させると、加水分解とともに重縮合反応が起りSi-O-Si結合を含む高分子又はコロイド状高分子が生成し、液状組成物の粘度が上昇し、ゾル化する。式

(1)及び(3)で表わされる有機シリコン化合物を両方使用してゾル液を調製する場合、両方の有機シリコン化合物を反応の最初から反応容器内に装荷してもよく、あるいは一方のみで加水分解と重縮合反応をある程度進めた後に他方の有機シリコン化合物を加え、反応を終了させてもよい。SG法で用いる上記ゾル液は、室温で放置すると重縮合反応が引き続き進行し、ゲル化することがある。従って、一度上記の方法で調液したゾル液を、支持体塗布時の希釈に使用する予定の溶媒で予め希釈して、ゾル液のゲル化を防止しないし遅延させるこ

12

とができる。

【0040】SC法及びSG法のいずれにおいても、支持体上に目的量の有機シリコン化合物もしくは付加反応性官能基を結合するために、また支持体上での有機シリコン化合物もしくは付加反応性官能基の分布ムラが無いようにするために、これらの処理液を支持体に塗布する前に溶媒を加えて濃度調整を行なうことが好ましい。この目的に使用する溶媒としてはアルコール類、殊にメタノールが好適であるが、他の溶剤、有機化合物、無機添加剤、界面活性剤などを加えることもできる。他の溶剤の例としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、アセチルアセトン、エチレングリコール等を挙げることができる。添加することのできる有機化合物の例としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。無機添加剤の例としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどを挙げることができる。エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の高沸点溶剤は、支持体に塗布する濃度にまで希釈された液の安定性を高め、支持体に結合された付加反応性官能基の反応再現性を保証する働きがある。ノボラック樹脂、ピロガロールアセトン樹脂等の有機化合物も同様の効果を有するが、得られる支持体の表面の親水性を低下させる副作用があり、添加量を細かく調整する必要がある。

【0041】SG法に好適なゾル液もしくは液状組成物は、支持体表面に塗設後、風乾ないし加熱乾燥させると、Si-O-Si結合からなる無機高分子がゲル化すると同時に支持体表面と共有結合する。乾燥は溶媒、残留水及び場合により触媒を揮散させるために行なうものであるが、処理後の支持体の使用目的によっては工程を省くこともできる。SC法においても、この乾燥工程は溶媒、残留水等の揮散という意味の他に、有機シリコン化合物と支持体との密着を確実にするという意味を有する。従って、目的によっては、乾燥終了後にも更に温度をかけ、加熱を継続してもよい。乾燥及び場合により継続されるその後の加熱における最高温度は付加反応性官能基R<sub>1</sub>が分解しない範囲にあることが好ましい。従って、使用できる乾燥温度条件は室温～200℃、好ましくは室温～150℃、更に好ましくは室温～120℃である。乾燥時間は一般に30秒～30分間、好ましくは45秒～10分間、更に好ましくは1分～3分間である。本発明において用いられる液状組成物(有機シリコン化合物もしくはその溶液又はゾル液)の施工方法は、ハケ塗り、浸漬塗布、アトマイジング、スピンコーティン

13

グ、ドクターブレード塗布等、各種のものも使用することができ、支持体表面の形状や必要とする処理膜厚等を勘案して決められる。支持体が金属板である場合、その金属表面を処理する時は、油状物などが付着していない清浄な面であることが好ましいが、油状物などの付着により著しく汚染されている場合を除き、そのままの状態で行うことができる。必要に応じて、機械的に凹凸をつけたものや、電解析出、電解エッチング等によって金属表面を粗面化してもよい。また、金属表面に自然酸化皮膜の生成したもの、又は陽極酸化、接触酸化等によって積極的に表面を酸化させたものも好適に使用し得る。地金金属とは別種の酸化皮膜を溶射、塗布、CVD法等によって表面に設けたものも勿論使用し得る。酸化物ばかりではなく、例えば表面シリケート処理、表面窒化処理等によって、金属表面とは別種の表面層が設けられたものも使用し得る。

【0042】以上述べた方法により、ラジカルによって付加反応を起し得る官能基を支持体上に共有結合により結合できるので、この上に400～1000nmの光に対して感度を有する高感度光重合性感光層を塗設することによって、感光層／支持体密着力の優れたレーザ光感光性の高感度PS版を構成することができる。即ち、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、レーザ光の当たった部分にラジカルを発生させ、そのラジカルによって感光層を重合させるとともに感光層と、支持体表面上に結合された付加反応性官能基との界面でも付加反応を起させ、文字原稿、画像原稿などの原稿通りの重合パターンを直接版面上に形成させ、残りの部分をアルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液もしくは場合により水で溶出除去することによって印刷版を得ることができる。

【0043】本発明に従い、付加反応性官能基を結合した支持体の上に塗布される可視光に対して感度を有する高感度光重合性組成物としては、例えば下記に示す

(i)～(iv)からなる組成物が好ましいが、400～1000nmの光に対して感光する高感度な光重合性感光性組成物であれば本発明の範囲はそれに限定されるものではない。

(i) 付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物、(ii) 線状有機高分子重合体、(iii) 光開始剤、及び(iv) 400～1000nm、好ましくは400～750nmの放射線を吸収することができ、かつ前記光開始剤(iii)を分光増感する増感剤。レーザ光露光可能な光重合性組成物は必要に応じて更に下記(イ)、(ロ)及び(ハ)からなる群から選ばれた化合物(v)を含有することができる。

(イ)  $R^1R^2N-$ を有する化合物

$R^1$  及び  $R^2$  は水素原子、炭素数1～18のアルキル基もしくは置換基として、 $-OR^3$ 、 $-CO-R^3$ 、 $-CO-C_6H_4-$ 、 $-(B)_n$ 、 $-COOR^3$ 、 $-NH-CO-R^3$ 、 $-NH-CO-C_6H_4-$

(8)

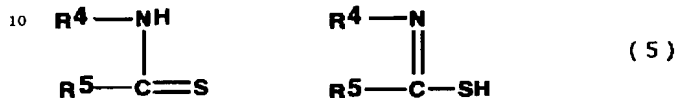
14

$(B)_n$ 、 $-(CH_2CH_2O)_m-R^3$ 、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)を有する炭素数1～18の置換アルキル基を表わす。但し、 $R^3$  は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、Bは、ジアルキルアミノ基、水酸基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を表わす。nは0～4の整数、mは1～20の整数を表わす。

(ロ) 下記一般式(5)で示されるチオ化合物

【0044】

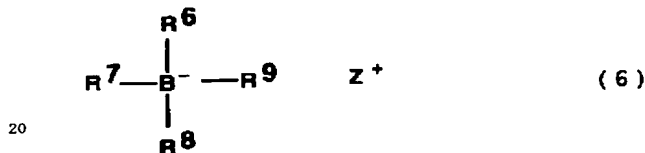
【化13】



【0045】(ハ) 下記一般式(6)で表される化合物

【0046】

【化14】



【0047】式中、 $R^4$  はアルキル基又は置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 $R^5$  は水素原子又はアルキル基又は置換アルキル基を示す。また、 $R^4$ と $R^5$ は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換のアルケニル基、置換又は非置換のアルキニル基、もしくは置換又は非置換の複素環基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ のうち、少なくとも1つはアルキル基である。 $Z^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。

【0048】以下、本発明において使用することができる光重合性組成物の各成分について詳しく説明する。付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物(成分

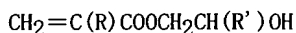
(i))は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。例えばモノマー、プレポリマー、即ち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物、並びにそれらの共重合体などの化学的形態を持つものである。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステル



15

のモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

【0049】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメ



（ただし、R及びR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。）

また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して一般に5～50重量%

（以下、単に「%」と略称する）、好ましくは10～40%である。

【0051】本発明において使用することができる線状

(9)

16

\*チルメタン、ビスー〔p-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトラメタクリレート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0050】更に、前述のエステルモノマーの混合物を挙げることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記的一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

（A）

有機高分子重合体（成分（ii））としては、付加重合性不飽和結合含有化合物（成分（i））と相溶性の線状有機高分子重合体である限りどのようなものを使用してもよい。好ましくは、イオウラジカルにより容易に水素を引き抜かれる基を有する線状有機高分子重合体を選択され、好ましくは、水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤として機能し、使用する現像剤、即ち水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤の現像剤の種類に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58

(10)

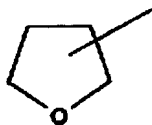
17

ー 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4-2 5 9 5 7 号、特開昭 5 4-9 2 7 2 3 号、特開昭 5 9-5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9-7 1 0 4 8 号の各公報に記載されているもの、即ち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も挙げられる。この他に水酸基を有する付加重合体に環状無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや 2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。線状有機高分子重合体（成分 (ii)）は、その主鎖もしくは側鎖に、好ましくはイオウラジカルにより容易に水素を引き抜かれる基、好ましくは、メチルラジカルにより水素を引き抜いた場合にトルエンのメチル基よりも容易に引き抜くことができる基、更に好ましくは、

$$R^{10}R^{11}C=CH-CHR^{12}-, -CHR^{13}Ar_1,$$

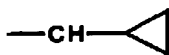
【0052】

【化15】

【0053】-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHAr<sub>2</sub>Ar<sub>3</sub> 又は

【0054】

【化16】



【0055】を有するものである。式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又は置換されていてもよいアリール基、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>及びAr<sub>3</sub>は置換されていてもよいアリール基を示す。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量で混和させることができる。しかし、溶剤重量を除いた全組成物の重量を基準として 90%を越える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。従って、線状有機高分子重合体の量は、一般に 20~90%、好ましくは 30~80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物（成分 (i)）と線状有機高分子重合体（成分 (ii)）は、重量比で一般に 1/9~7/3、好ましくは 3/7~5/5 である。

18

【0056】本発明において使用することができる光開始剤（成分 (iii)）としては、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、トリハロメチルトリアジン化合物、ケトオキシムエステルなど、また、米国特許第 2, 850, 445 号明細書に記載の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組合せによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭 44-20189 号公報など）、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系（特公昭 45-37377 号公報など）、ヘキサアリールビイミダゾールと p-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭 47-2528 号、特開昭 54-155292 号公報など）、染料と有機過酸化物の系（特公昭 62-1641 号、特開昭 59-1504 号、特開昭 59-140203 号、特開昭 59-189340 号公報、米国特許第 4, 766, 055 号明細書、特開昭 62-174203 号公報など）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭 54-15102 号、特開昭 58-15503 号、特開昭 63-178105 号、特開昭 63-258903 号、特開平 2-63054 号公報など）、染料とボレート化合物の系（特開昭 62-143044 号、特開昭 62-150242 号、特開昭 64-13140 号、特開昭 64-13141 号、特開昭 64-13142 号、特開昭 64-13143 号、特開昭 64-13144 号、特開昭 64-17048 号、特開昭 64-72150 号、特開平 1-229003 号、特開平 1-298348 号、特開平 1-138204 号、特開平 2-179643 号、特開平 2-244050 号公報など）などが挙げられる。

【0057】上記ヘキサアリールビイミダゾールとしては、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-プロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o, p-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（m-メトキシフェニル）ビイミダゾール、2, 2'-ビス（o, o'-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-ニトロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-メチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-トリフルオロメチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。ケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニル

(11)

19

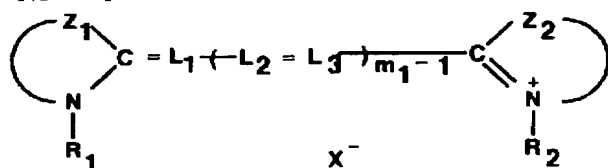
オキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルボニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0058】本発明において使用することができる好ましい増感剤(成分(iv))としては次のようなものが挙げられる。例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、(ケト)クマリン色素、(チオ)キサントゲン色素、アクリジン色素、チアゾール色素、チアジン色素、オキサジン色素、アジン色素、アミノケトン色素、スクアリリウム色素、ピリジニウム色素、(チア)ピリリウム色素、ポルフィリン色素、トリアリールメタン色素、(ポリ)メチン色素、アミノスチリル化合物及び芳香族多環式炭化水素である。このうち、好ましい増感剤は、シアニン色素、メロシアニン色素、(ケト)クマリン色素、(チオ)キサントゲン色素、(ポリ)メチン色素、アミノスチリル化合物である。

【0059】シアニン色素の例としては、特開昭64-13140号公報に記載のものが挙げられる。メロシアニン色素としては、特開昭59-89303号、特開平2-244050号、特開平2-179643号各公報記載のものが挙げられる。(ケト)クマリン色素の例としては、Polymer. Eng. Sci., 23: 1022 (1983)、特開昭63-178105号公報に記載のものが挙げられる。(チオ)キサントゲン色素の例としては、特開昭64-13140号、特開平1-126302号公報に記載のものが挙げられる。(ポリ)メチン色素の例としては、特願平3-152062号、同3-232037号、同3-264494号明細書に記載のものが挙げられる。アミノスチリル化合物の例としては、特開昭55-50001号、特開平2-69号、特開平2-63053号、特開平2-229802号公報に記載のものが挙げられる。400nm~1000nmの光を吸収しかつ光開始剤を分光増感し得る上記の化合物(iv)は、単独もしくは組み合わせて、本発明の光重合性感光性組成物の中で好適に使用し得るが、より好ましくは400nm~750nmの範囲の光を吸収しかつ光開始剤を分光増感し得る以下の化合物を使用する。シアニン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0060】

【化17】



20

【0061】式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>はシアニン色素に通常用いられるヘテロ環核、特にチアゾール核、チアゾリン核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、オキサゾール核、オキサゾリン核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、テトラゾール核、ピリジン核、キノリン核、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核又はインドレニン核などを完成するのに必要な原子群を表わす。これらの核は、メチル基などの低級アルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アセチル基、アセトキシ基、シアノ基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>及びL<sub>3</sub>はメチン基、置換メチン基を表わす。置換メチン基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、フェネチル基等のアラルキル基等によって置換されたメチン基などがある。

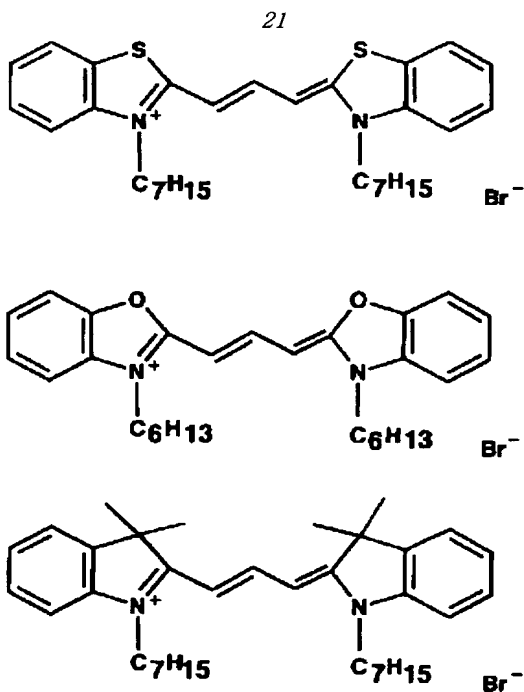
【0062】L<sub>1</sub>とR<sub>1</sub>、L<sub>3</sub>とR<sub>2</sub>及びm=3の時はL<sub>2</sub>とL<sub>2</sub>でアルキレン架橋し、5又は6員環を形成してよい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は低級アルキル基、(好ましくは炭素数が1~8のアルキル基)、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数が1~4のアルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基等の置換を有するアルキル基(好ましくはアルキレン部分がC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>である)、例えば、β-スルホエチル、γ-スルホプロピル、γ-スルホブチル、δ-スルホブチル、2-(2-(3-スルホプロポキシ)エトキシ)エチル、2-ヒドロキシルスルホプロピル、2-クロロスルホプロピル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、2, 2, 3, 3'-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3'-トリフルオロエチル; アリル基やその他の通常シアニン色素のN-置換基に用いられている置換アルキル基を表わす。mは1、2又は3を表わす。X<sub>1</sub><sup>-</sup>はハロゲンイオンを表わす。

【0063】殊に好適なシアニン色素は次のものである。

【0064】

【化18】

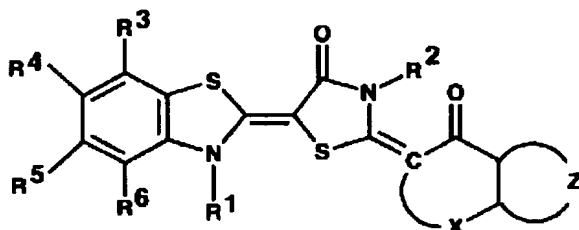
(12)



【0065】メロシアニン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0066】

【化19】

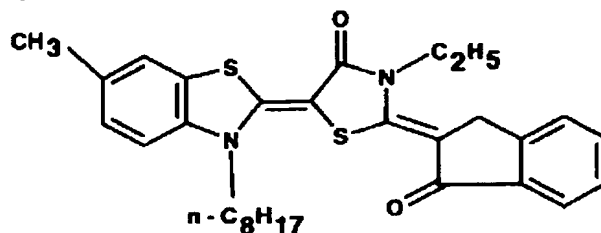


【0067】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は各々独立して  $R^1$  及び  $R^2$  に挙げた基、もしくは、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。 $X$  は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Z$  は置換又は無置換芳香環もしくは置換又は無置換ヘテロ芳香環を形成するのに必要な非金属原子群

を表す。この中で特に好適なメロシアニン色素は次のものである。

【0068】

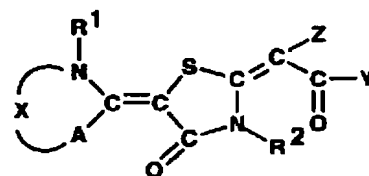
【化20】



【0069】また、次の一般式に従うメロシアニン色素も特に有用である。

【0070】

【化21】



【0071】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表す。 $A$  は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、又はジアルキル置換された炭素原子を表す。 $X$  は含窒素ヘテロ5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Y$  は置換フェニル基、無置換ないしは置換された多核芳香環、又は無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表す。 $Z$  は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表し、 $Y$  と互いに結合して環を形成してもよい。この中で特に好適なメロシアニン色素は次のものである。

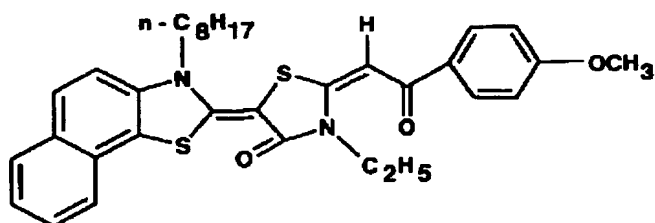
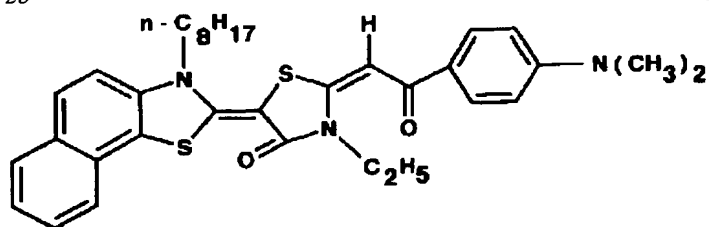
【0072】

【化22】

(13)

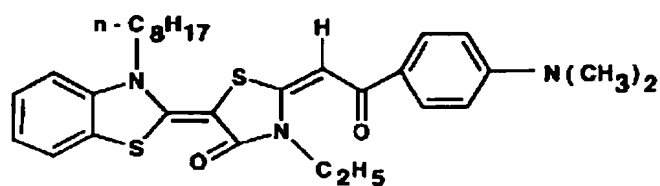
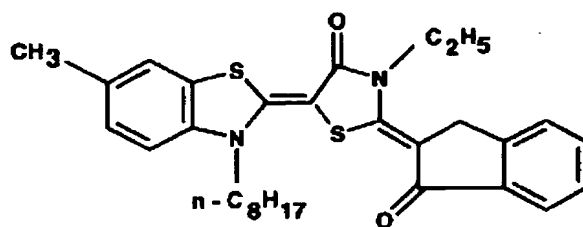
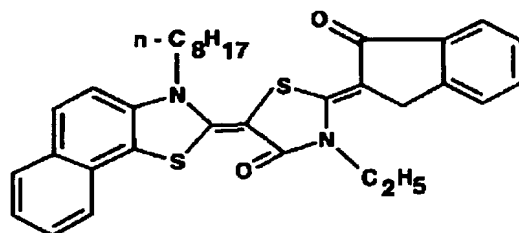
23

24



【0073】

\* \* 【化23】

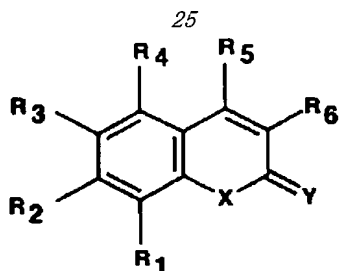


【0074】 (ケト) クマリン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0075】

【化24】

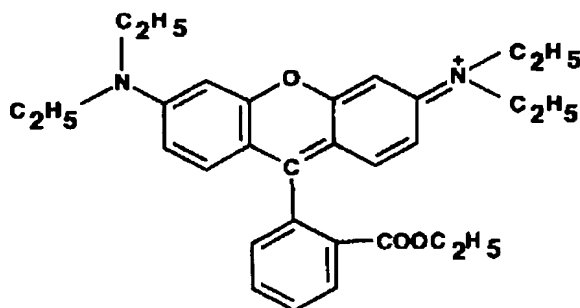
(14)



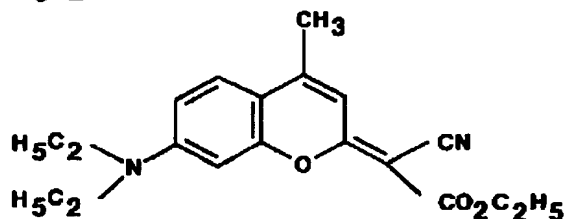
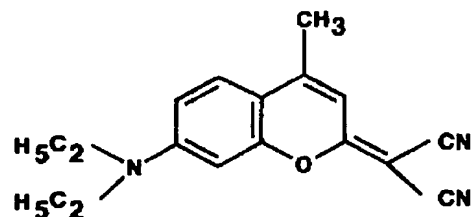
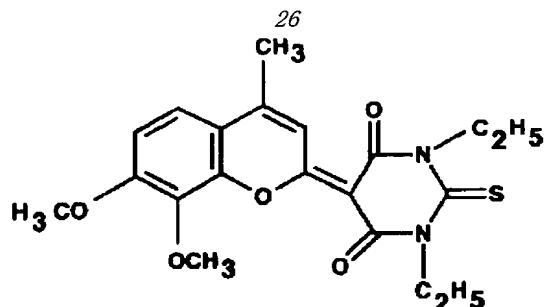
【0076】式中、 $R_1 \sim R_4$  は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また  $R_1 \sim R_4$  はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 $R_5$  は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。 $R_6$  は、 $R_7$  又は  $-Z-R_7$  であり、 $R_7$  は上記  $R_5$  の範囲のものから選択される。 $Z$  はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表す。 $R_5$  及び  $R_6$  は共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 $X$  は  $O$ 、 $S$ 、 $NH$ 、又は置換基を有する窒素原子を表す。 $Y$  は、酸素原子、又は  $=CG_1G_2$  であり、 $G_1$  及び  $G_2$  は同一でも異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し、 $G_1$  と  $G_2$  と共に水素原子ではない。又  $G_1$  及び  $G_2$  はそれが形成できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。この中で特に好適な(ケト)クマリン色素は次のものである。

【0077】

【化25】



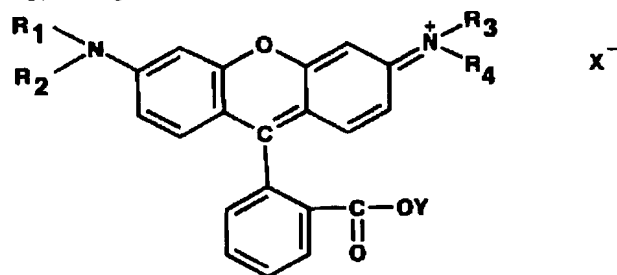
【0082】(ポリ)メチン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。



【0078】キサントン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0079】

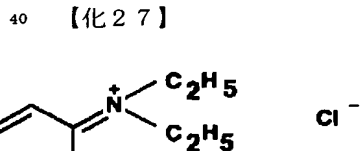
【化26】



【0080】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を表わし、 $X$  はハロゲンイオンを表わし、 $Y$  はアルキル基、アリール基、水素原子又はアルカリ金属を表す。この中で特に好適なキサントン色素は次のものである。

【0081】

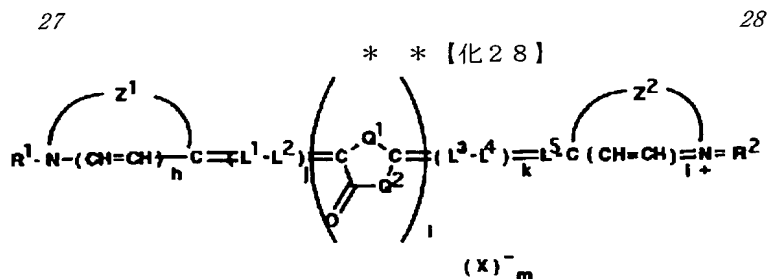
【化27】



【0082】(ポリ)メチン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

(15)

【0083】

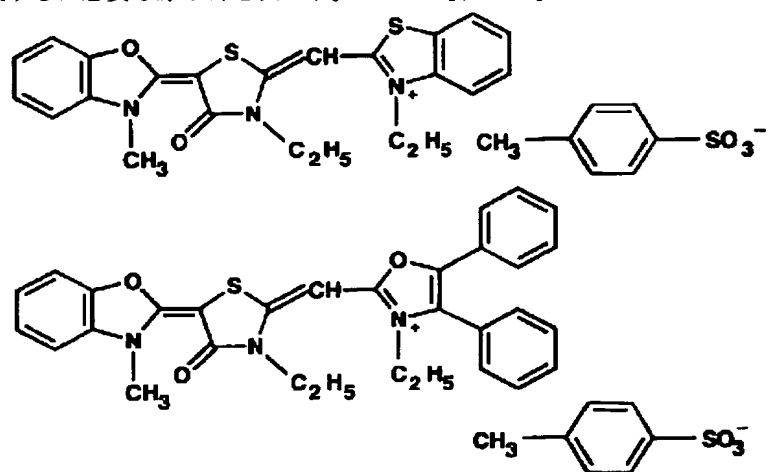


【0084】式中、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は各々シアニン色素で通常用いられる5員環又は6員環の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々アルキル基を表す。Q<sup>1</sup> と Q<sup>2</sup> は組み合わせることにより、4-チアゾリジノン環、5-チアゾリジノン環、4-イミダゾリジノン環、4-オキサゾリジノン環、5-オキサゾリジノン環、5-イミダゾリジノン環又は4-ジチオラノン環を形成するに必要な原子群を表す。※

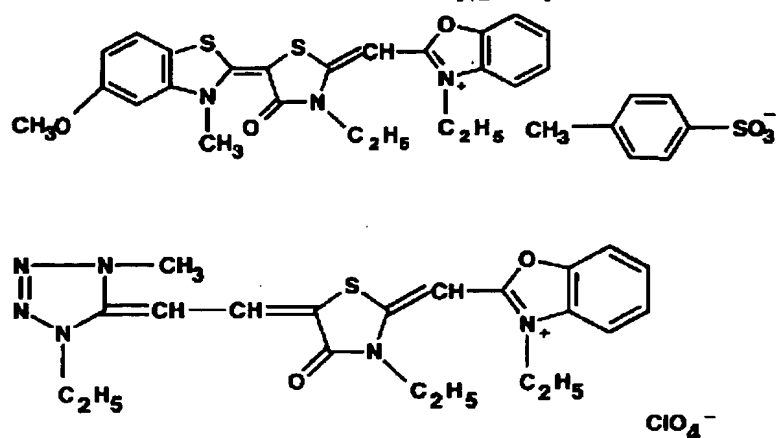
※ L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup> 及び L<sup>5</sup> はそれぞれメチン基を表す。m は 1 又は 2 を表す。i 及び h は各々 0 又は 1 を表す。j は 1 又は 2 を表す。k は各々 0、1、2 又は 3 を表す。X<sup>-</sup> は、対アニオンを表す。この中で特に好適な(ポリ)メチン色素は次のものである。

【0085】

【化29】



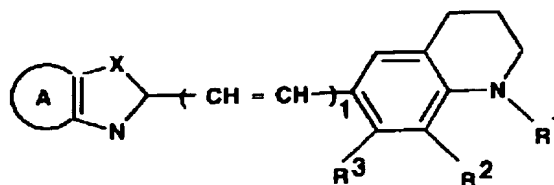
【0086】

★<sup>30</sup>★ 【化30】

【0087】アミノスチリル化合物としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0088】

【化31】



50 【0089】式中、環Aはベンゼン環又はナフタリン環

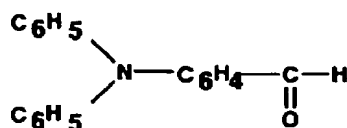
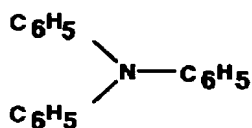
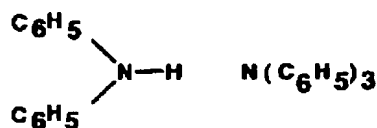
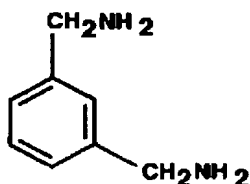
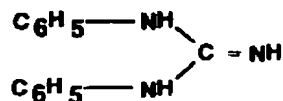
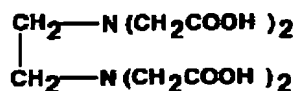
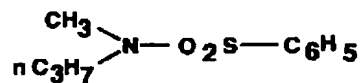
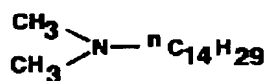
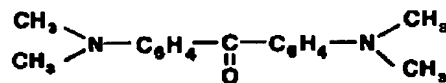
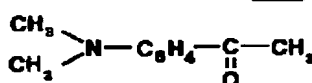
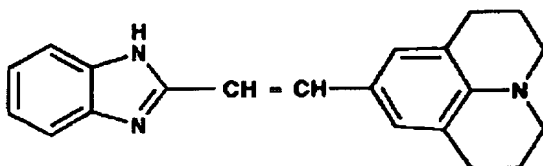
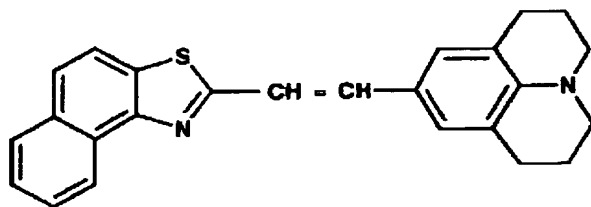
(16)

29

を表わし、これらは置換基を有してもよい。Xは二価原子又は二価基を示す。R<sup>1</sup> はアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は水素、アルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基を表わし、R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> は相互に結合していてもよい。1は0、1又は2を表わす。この中で特に好適なアミノスチリル化合物は次のものである。

【0090】

【化32】



【0093】

【化34】

30

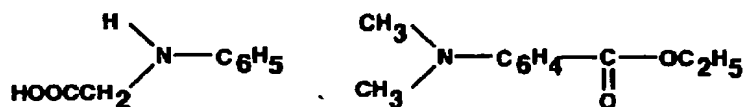
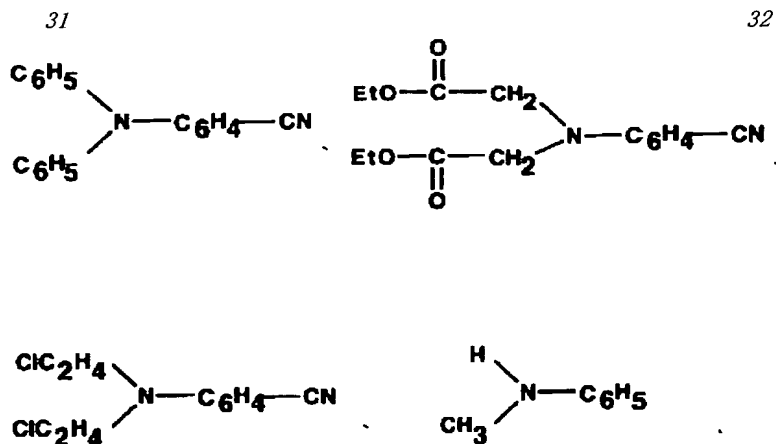
【0091】本発明において使用することができる成分(v)の(i)群に属するものとしては、各種アミン類が挙げられ、具体例としては次のようなものである。

【0092】

【化33】

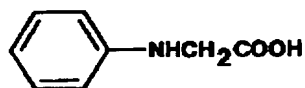
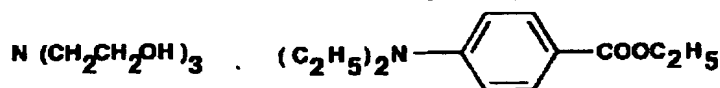


(17)

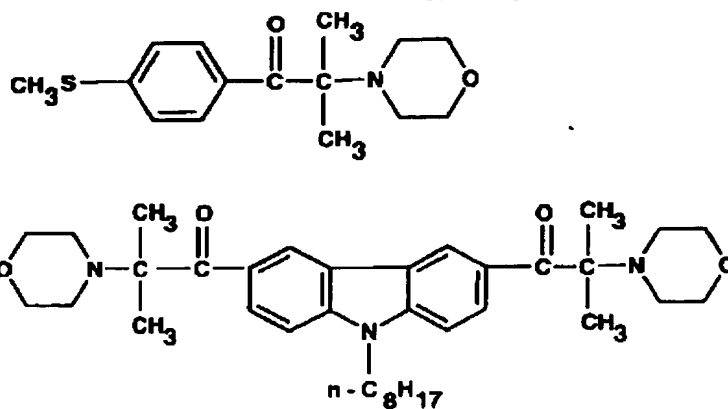


【0094】

\* \* 【化35】



【0095】

※<sub>30</sub>※ 【化36】

【0096】成分(v)の(ロ)群に属する式(5)で示されるチオ化合物の具体例としては、下表に示すような $R^4$ 及び $R^5$ を有する化合物が挙げられる。但し、化合物15~46の場合は $R^4$ 及び $R^5$ が結合して形成さ★

★れた基を示す。

【0097】

【表1】

表 1			
化合物No.	$R^4$	$R^5$	
1	-H	-H	
2	-H	-CH <sub>3</sub>	50

(18)

33		34
3	-CH <sub>3</sub>	-H
4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
5	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>
8	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
11	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>10</sup>	-CH <sub>3</sub>
13	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
17	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-	
18	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
19	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-	
20	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	
22	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	
23	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	
24	-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-	
25	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-	
26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-	
28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
29	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	
30	-N=C(SCH <sub>2</sub> )-S-	
31	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-	
32	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	
33	(1)	
34	(2)	
35	(3)	
36	(4)	
37	(5)	
38	(6)	
39	(7)	
40	(8)	
41	(9) <sup>40</sup>	
42	(10)	
43	(11)	
44	(12)	
45	(13)	
46	(14)	

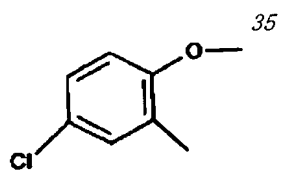
上記表 1 の R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> の式は、以下の通りである。

【0098】

【化37】

(19)

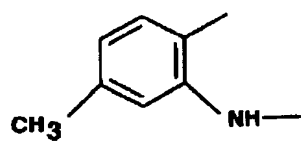
36



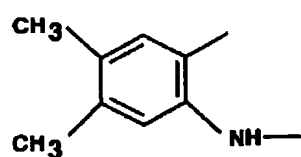
( 1 )

【 0 0 9 9 】

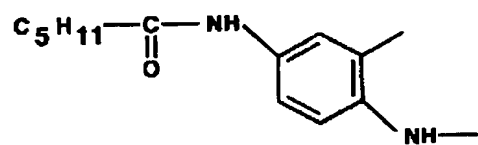
【 化 3 8 】



( 2 )



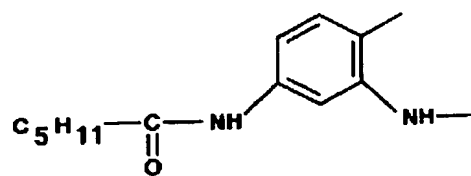
( 3 )



( 4 )

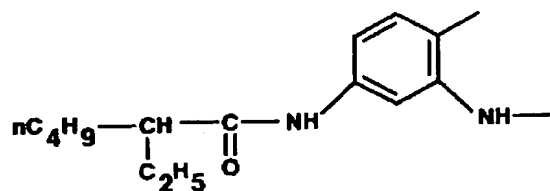
(20)

37

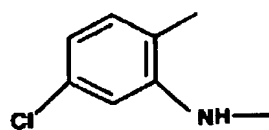


( 5 )

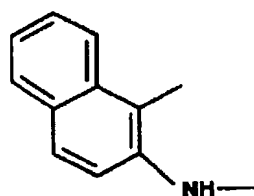
38



( 6 )



( 7 )



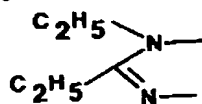
( 8 )

【 0 1 0 0 】

【 化 3 9 】

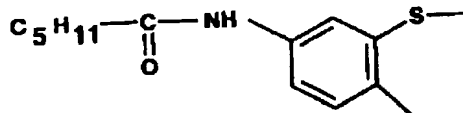
(21)

39

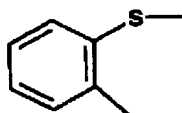


(9)

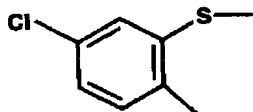
40



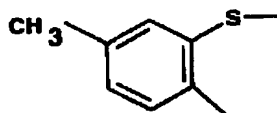
(10)



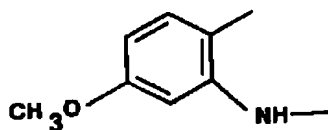
(11)



(12)



(13)



(14)

成分 (v) の (ハ) 群に属する化合物の具体例としては、特開平 2-179643 号公報に記載のものが挙げられる。本発明において使用することができる光開始剤 (成分 (iii)) の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適當に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光開始剤の量は、重合可能な化合物 (成分 (i)) と線状有機高分子重合体 (成分 (ii)) との合計に対して一般に 0.01~60%、好ましくは、1~30% である。光開始剤 (成分 (iii)) と増感剤 (成分 (iv)) の割合は、増感剤 (成分 (iv)) 1 重量部に対して、一般に光開始剤 (成分 (iii)) を 0.05~30 重量部、好ましくは 0.1~10 重量部、更に好ましくは 0.2~5 重量部である。成分 (v) を加える場合、添加量は、光開始剤 (成分 (ii)) 1 重量部に対して一般に 0.05~50 重量部、好ましくは 0.1~30 重量部、更に好ましくは 0.2~10 重量部である。

【0101】本発明で使用する光重合性感光性組成物には、以上の基本成分の他に、感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能な化合物 (成分 (i)) の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加

することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、プロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩などが挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して一般に 0.001~10%、好ましくは 0.01~5% である。必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物重量に対して、一般に 0.1~約 20%、好ましくは 0.5~10% である。更に、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。染料及び顔料の添加量は全組成物の重量に対して一般に 0.1~10%、好ましくは 0.5~5% である。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他の公知の添加剤を加えてもよい。

(22)

41

【0102】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳\*

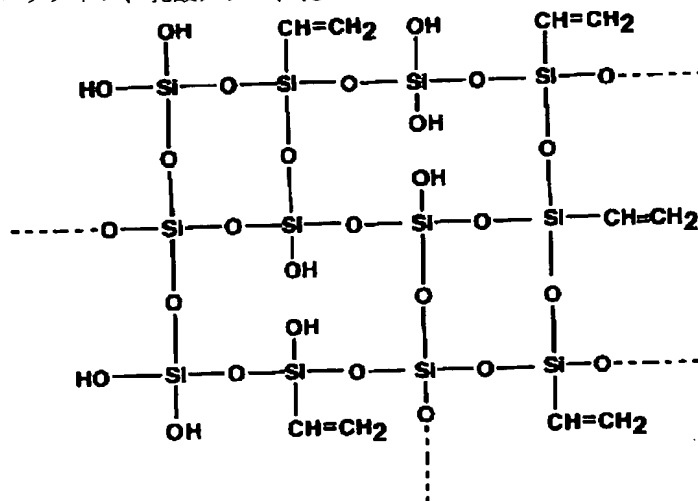
42

\* 酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、一般に2～50%、好ましくは5～30%である。その被覆量は乾燥後の重量で0.1～10g/m<sup>2</sup>である、好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

【0103】以下、付加反応性官能基R<sub>1</sub>としてCH<sub>2</sub>=CH-基を有する式(1)の有機シリコン化合物(1)を用い、SG法に従う液状組成物でアルミニウム板の表面を処理し、感光性組成物を塗布してレーザ光感光性高感度PS版を構成した例について、更に詳細に記載する。ピーカーにSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>及びCH<sub>2</sub>=CHSi(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をとり、触媒として酢酸を加え、更に加水分解剤として水を加える。この混合液に溶媒としてエタノールを加え、室温でそのまま攪拌して一様な溶液とする。次にこの溶液を、攪拌機構と還流冷却装置とを備えた三口フラスコに移し、室温のオイルバスに浸す。攪拌しながら浴温を80～90℃に上昇させる。反応の進行とともに溶液が粘稠性を増してくるが、この時、溶液中には次式で表わされるような高分子が存在するものと考えられる。

【0104】

【化40】



【0105】こうして得られた液状組成物を適当な溶媒で希釈してから金属表面上に塗布し、熱を加えて塗布溶媒を揮散させると、表面にビニル基と水酸基とを有する付加反応性支持体得られる。レーザ光感光性高感度PS版を構成するために、例えばトリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテルを線状有機高分子重合体、光開始剤、増感剤、式(5)のチオ化合物、界面活性剤等と適当な割合で混合した光重合性組成物を、上記ビニル基結合金属表面に塗布し、乾燥させる。次に、得られたPS版をイメージ露光すると、光の当たった所ではラジカル重合が起り、感光層がかたまると同時に感光層-金属表面間で共有結合が生成する。つまり、ラジカル重合膜は、金属表面に共有結合で植え付け

られたビニル基と新たに共有結合を形成して密着するため、非常に強固な膜となる。一方、光の当たらない所では、塗膜の重合が起らない上に、塗膜と金属表面との間に共有結合は形成しないので、適当な現像液に浸せば、その光の当たらない塗膜部分だけ溶解除去できる。

【0106】こうして、光の当たった所には支持体に強固に結合したラジカル重合膜ができ、光の当たらない所は支持体表面がむき出しになって、表面にOH基とビニル基とがつき出た形になる。この系を印刷版として使用するためには、ラジカル重合膜部分にはインクが、非画像部の支持体表面が露出している部分には水がのって、画像のオン/オフがつかなければならない。ラジカル重合膜部分へのインクののりは、両者が親油性である以上あま

(23)

43

り問題とならない。非画像部へ水が拡がってそこにインクを寄せつけないためには、非画像部が十分な親水性を有している必要があり、金属表面上でのOH基とビニル基とのバランスが問題となる。

【0107】表面OH基の密度が十分高ければ、(最表面に顔を出すOH基が $100\text{Å}^2$ あたり例えば、0.5個以上)、本発明の方法で処理された金属表面が露出するだけで、その部分が非画像部として機能する。表面OH基の密度が低く(最表面に顔を出すOH基が $100\text{Å}^2$ あたり例えば、0.01個以下)、ビニル基が相対的に多くなり、その親油的性質が無視できなくなった場合は、ビニル基の親水化処理が必要となる。これは、例えば、ビニル基に硫酸イオンを配位させてから加水分解してアルコールに変える方法、Si-C結合を酸化的に切断してシラノールに変える方法などによって行なうことができる。あるいは、現像液の中にケイ酸カリウムのような親水性物質を含有させておき、これを非画像部に沈着させることによって親水性を得てもよい。金属表面に固定させた付加反応性官能基を使って、画像部では密着に寄与する反応を行なわせ、非画像部では親水化反応ないし親水化処理を行なわせることができるので、本発明の印刷版は多様な応用範囲を提供することは容易に理解される。

【0108】画像部における感光層/支持体間の密着力の上昇は、これを印刷版として使用した時に耐刷性の上昇をもたらす効果があり、ベタ部が抜けたり細線がとんだりしにくくなる。この耐刷性の向上は、本明細書開示の式(1)の有機シリコン化合物のどれを支持体に結合しても認めることができるが、特に顕著な効果が得られる組み合わせとしては、感光層中のラジカル重合基がアクリル及びアリルの時、 $R_1$ がメタクリル基である有機シリコン化合物(1)を支持体に結合させる例を挙げることができる。

#### 【0109】

【実施例】以下、本発明について実施例により更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0110】実施例1

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した(この段階まで処理したアルミニウム板を以下ED基板と呼ぶ)。このED基板を、 $V_A = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で16\*

#### 光重合性組成物1

トリメチロールプロパントリ

(アクリロイルオキシプロピル) エーテル

線状有機高分子重合体( $B_1$ )

2.0 g

2.0 g

44

\*0クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 $0.6\mu$ ( $R_a$ 表示)であった。引き続いて30%の硫酸水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ において陽極酸化皮膜の厚さが $2.7\text{g}/\text{m}^2$ になるように2分間陽極酸化処理した(この段階まで処理したアルミニウム板を以下AD基板と呼ぶ)。更に、3号ケイ酸ソーダの2.5重量%の水溶液を70℃に加熱した浴にAD基板を14秒間浸し、続いて水洗風乾した基板を用意した(以下、この基板をSI基板と呼ぶ)。

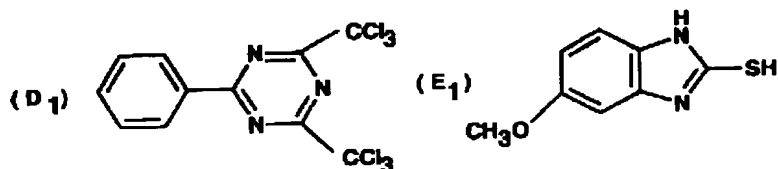
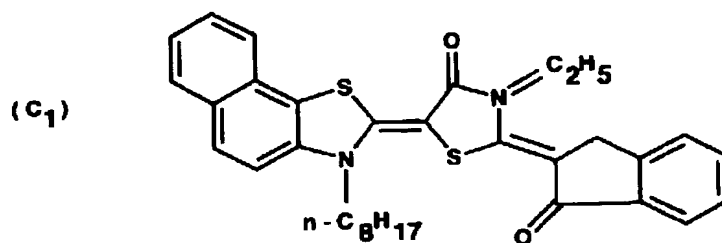
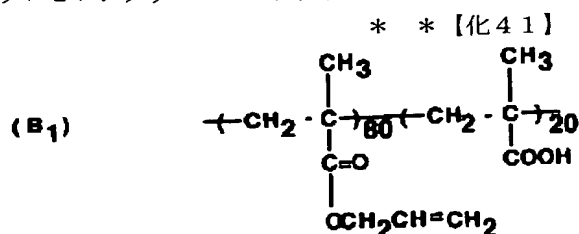
【0111】次に、下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)(1)を調製した。100mlビーカーにトリアセトキシビニルシラン23.4g、酢酸1g、イオン交換水3.6gを加え、更にエタノール50gを加えた後、室温で5分間攪拌した。溶液全体を三口フラスコに移し、還流冷却器を取付け、三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネチックスターラで攪拌しながら30分ほどの間に浴温を80℃まで上昇させた。浴温を80℃に保ったまま更に6時間反応させ、液体組成物(ゾル液)(1)を得た。この液体組成物が本発明において使用し得るものであるかどうか確かめるため、ED基板の断片を液体組成物に5秒間浸した後に引き上げ、乾燥した後、拡散反射IRスペクトルを測定した。Si-O-Si結合の生成、表面ビニル基と表面シラノール基の存在が確認され、本発明における金属表面処理用の液体組成物として使用可能であることがわかった。また、ED、AD及びSIの3種類のアルミニウム基板に毎分180回転のホイラーで塗布を行ない、100℃1分の乾燥後、その塗布量を測ったところ、どの基板の場合も、 $1.6\text{g}/\text{m}^2$ となった。一方、拡散反射IRスペクトルを測定したところ、表面処理層中のビニル基とシラノール基の相対存在比は、三者ともほぼ1:1であった。以上により、ゾル液(1)は、支持体の性質によらずほぼ一定の処理表面を与えることが確かめられた。

【0112】次に、AD基板及びゾル液(1)を用いて、以下の手順でレーザ感光性PS版を調製した。ゾル液(1)をメタノール/エチレングリコール混合液(重量比9/1)で希釈して、AD基板上に乾燥塗布量が $1\text{mg}/\text{m}^2$ となるようにしてホイラーで塗布し、100℃で1分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の高感度光重合性組成物1を乾燥塗布重量が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ、感光層を形成した。

(24)

45	46
増感剤 (C <sub>1</sub> )	0.13 g
( $\lambda_{\max}$ THF 472 nm ( $\epsilon = 7.4 \times 10^4$ ))	
光開始剤 (D <sub>1</sub> )	0.09 g
チオ化合物 (E <sub>1</sub> )	0.08 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
メチルエチルケトン	20 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20 g

【0113】



【0114】この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、感光性平版印刷版A1を得た。

#### 比較例1

ゾル液（1）を塗布していないこと以外は実施例1と全く同様にして感光性平版印刷版B1を得た。これらの感光性平版印刷版A1及びB1の感光性試験は波長490±10nmの可視光により行なった。可視光としてはキセノンランプを光源とし、ケンコー光学フィルターBP-49を通して得た単色光を用いた。更に、膜硬化度を高める目的で露光後100℃で5分加熱処理を加えた。感光測定には富士PSステップガイド（富士写真フィルム株式会社製、初段の透過光学濃度が0.05で順次0.15ずつ増えていき15段まであるステップタブレット）を使用して行った。感光膜面部での照度0.0132mW/cm

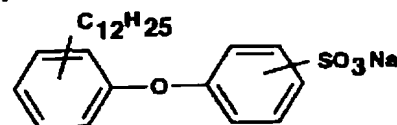
2で10秒露光したときのPSステップガイドのクリア一段数で感光性を示した。現像は、下記の現像液1に25℃で、30秒間浸漬して行った。

【0115】（現像液1）

1 Kケイ酸カリウム	30 g
水酸化カリウム	15 g
化合物 (F)	3 g
水	1000 g

【0116】

【化42】



化合物 (F)

【0117】耐刷性測定には印刷機としてハイデルベル



(25)

47

グ社製SORKZを使用し、インキとしては、大日本インキ社製クラフG(N)を使用した。また、非画像部の地汚れ、ブランケットの汚れ等を目視で評価した。結果\*

\*を表2に示す。

【0118】

【表2】

表2

		G/S段数	耐刷性	汚れ性
実施例1	感光性平版印刷版A1	8.5	100	○
比較例1	感光性平版印刷版B1	7	40	○

(○—汚れない：以下の表についても同様)

【0119】表中、耐刷性の評価値は、富士写真フィルム(株)社製のPS版FNSAを100とした相対値で示した。即ち、FNSAを同社製PSライトにて1mの距離から1分間ネガフィルムを用いて画像露光し、同社製水性アルカリ現像液DN-3Cを水道水で容積比1:1に希釈した液と、同社製ガム液FN-2を水道水で容積比1:1に希釈した液を用いて、同社製自動現像機PS-800Hにて現像処理した後、同じ印刷機にかけて耐刷力を印刷可能枚数として求め、これを100として※20

※実施例1及び比較例1の印刷版の耐刷性を相対値で表わした。表2の結果より、支持体表面に付加反応性官能基を付与してから平版印刷版を構成することにより、汚れ性を悪化させることなしに耐刷性を向上させることが可能であることがわかる。

【0120】実施例2～5

以下の組成を有する混合液から実施例1と同様にしてゾル液(2)～(5)を調製した。ただし、ゾル液(4)及び(5)においては、反応温度は室温(26℃)、反応時間は1時間であった。

ゾル液(2)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.3 g
酢酸	1.0 g
イオン交換水	7.2 g
エタノール	50 g

ゾル液(3)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.3 g
1%リン酸水溶液	4.2 g
イオン交換水	3.0 g
エタノール	50 g

【0121】

ゾル液(4)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.3 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

ゾル液(5)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	2.5 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

【0122】実施例1と同様にしてAD基板にゾル液(2)～(5)を塗布、乾燥して得られたアルミニウム板に、実施例1記載の光重合性組成物1を乾燥塗布重量が2.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃で2分乾燥して感光層を形成した。更に実施例1と同様にしてポリビ

ニルアルコール層を塗設し、感光性平版印刷版A2～A5を得た。

比較例2

ゾル液を塗布していないこと以外は上記と全く同様に感光性平版印刷版B2を得た。これらの感光性平版印

(26)

49

50

刷版A 2～A 5及びB 2を実施例1と同様に画像露光、  
100℃で5分の加熱及び現像処理して印刷テストを行  
なった。結果を表3に示す。

\* 【0123】

【表3】

\*

表3

					用いたゾル液	G/S段数	耐刷性	汚れ性
実施例2	感光性平版印刷版A 2	(2)	8.5	100	○			
" 3	" " A 3	(3)	8.5	100	○			
" 4	" " A 4	(4)	8.5	120	○			
" 5	" " A 5	(5)	8.5	120	○			
比較例2	" " B 2	なし	7	40	○			

耐刷性は実施例1同様FNSAを100とした相対値で  
表示している（以下の実施例でも同様）。表3の結果よ  
り、支持体表面に付加反応性官能基を付与してから平版  
印刷版を構成することにより、汚れ性を悪化させること  
なしに耐刷性を向上させることが可能であることがわか※

※る。

## 【0124】実施例6～9

以下の組成を有する混合液から実施例1と同様にしてゾ  
ル液(6)～(9)を調製した。ただし、反応温度は室  
温(26℃)、反応時間は1時間であった。

## ゾル液(6)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.2 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

## ゾル液(7)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
アリルトリエトキシシラン	1.1 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

【0125】

## ゾル液(8)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
テトラアリロキシシラン	1.3 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

## ゾル液(9)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18.7 g
トリエトキシビニルシラン	1.0 g
リン酸	3.0 g
イオン交換水	7.2 g
メタノール	50 g

【0126】実施例1と同様にしてAD基板にゾル液  
(6)～(9)を塗布、乾燥して得られたアルミニウム  
板に、実施例1記載の光重合性組成物1を乾燥塗布重量  
が2.0 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃で2分乾燥し  
て感光層を形成した。更に実施例1と同様にしてポリビ  
ニルアルコール層を塗設し、感光性平版印刷版A 6～A  
9を得た。

## 比較例3

ゾル液を塗布していないこと以外は上記と全く同様にし  
て感光性平版印刷版B 3を得た。これらの感光性平版印  
刷版A 6～A 9及びB 3を実施例1と同様に画像露光、  
100℃で5分の加熱及び現像処理して印刷テストを行  
なった。結果を表4に示す。

50 【0127】

(27)

51

52

【表4】

表4

				用いたゾル液	G/S段数	耐刷性	汚れ性
実施例6	感光性平版印刷版A6	(6)	8.5	110	○		
" 7	" " A7	(7)	8.5	110	○		
" 8	" " A8	(8)	8.5	100	○		
" 9	" " A9	(9)	8	100	○		
比較例3	" " B3	なし	7	40	○		

【0128】表4の結果より、支持体表面に付加反応性官能基を付与してから平版印刷版を構成することにより、汚れ性を悪化させることなしに耐刷性を向上させることが可能であることがわかる。

#### 【0129】実施例10～12

下記の手順によりSC法の液状組成物（溶液もしくは懸濁液）（1）～（3）を作成した。

#### 溶液（1）

100mlビーカーに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5g、メタノール45g、リン酸0.005g及びイオン交換水0.05gを加え、室温で5分間攪拌した後、直ちにメタノールで100倍に希釈した。

#### 溶液（2）

100mlビーカーに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1g、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>4g、メタノール45g、リン酸0.005g及びイオン交換水0.05gを加え、室温で5分間攪拌した後、直ちにメタノールで100倍に希釈した。

#### 懸濁液（3）

100mlビーカーに3-メタクリロキシプロピルトリメ \*

\* トキシシラン5g、メタノール45g、リン酸0.005g、イオン交換水2.5gを加え、室温で5分間攪拌した後、直ちにメタノールで100倍に希釈した。実施例1と同様のAD基板に、乾燥塗布量が1mg/m<sup>2</sup>となるように溶液（1）、（2）又は懸濁液（3）を塗布し、100℃で1分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板上に、実施例1と同様に光重合性組成物1を塗布して感光層を設け、更に実施例1と同様にしてポリビニルアルコール層を塗設して、感光性平版印刷版A10～A12を得た。

#### 【0130】比較例4

有機シリコン化合物の溶液又は懸濁液を塗布していないこと以外は実施例10～12と全く同様にして感光性平版印刷版B4を得た。これらの感光性平版印刷版A10～A12及びB4を実施例1と同様に画像露光、100℃で5分の加熱及び現像処理して印刷テストを行なった。結果を表5に示す。

#### 【0131】

【表5】

表5

				用いた液	G/S段数	耐刷性	汚れ性
実施例10	感光性平版印刷版A10	溶液（1）	8.5	120	○		
" 11	" " A11	溶液（2）	8	110	○		
" 12	" " A12	懸濁液（3）	8.5	110	○		
比較例4	" " B4	なし	7	40	○		

【0132】表5の結果より、支持体表面に付加反応性官能基を付与してから平版印刷版を構成することにより、汚れ性を悪化させることなしに耐刷性を向上させることが可能であることがわかる。

#### 【0133】実施例13～24

実施例1～9記載のゾル液（1）～（9）又は実施例10～12記載の溶液（1）、（2）もしくは懸濁液

（3）を、実施例1記載と同様のSI基板に乾燥塗布量が1mg/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板上に、実施例

1と同様に光重合性組成物1を塗布して感光層を設け、更に実施例1と同様にしてポリビニルアルコール層を塗設して、感光性平版印刷版A13～A24を得た。

#### 比較例5

ゾル液又は有機シリコン化合物の溶液もしくは懸濁液を塗布していないこと以外は上記と全く同様にして感光性平版印刷版B5を得た。これらの感光性平版印刷版A13～A24及びB5を実施例1と同様に画像露光及び100℃で5分の加熱を行なった後、富士写真フィルム（株）社製の水性アルカリ現像液DN-3Cを水道水で

(28)

53

容積比 1 : 1 に希釈した液と、同社製ガム液 F N - 2 を  
水道水で容積比 1 : 1 に希釈した液とを用いて、同社製  
自動現像機 P S - 8 0 0 H にて現像処理した。実施例 1 \*

54

\* と同様に印刷テストを行なった時の結果を表 6 に示す。

【0134】

【表 6】

表 6

				用いた液	G/S 段数	耐刷性	汚れ性
実施例 1 3	感光性平版印刷版 A 1 3	ゾル液 (1)	8. 5	1 0 0	○		
" 1 4	" " A 1 4	" (2)	8. 5	1 0 0	○		
" 1 5	" " A 1 5	" (3)	8. 5	1 0 0	○		
" 1 6	" " A 1 6	" (4)	9. 0	1 2 0	○		
" 1 7	" " A 1 7	" (5)	8. 5	1 2 0	○		
" 1 8	" " A 1 8	" (6)	8. 5	1 1 0	○		
" 1 9	" " A 1 9	" (7)	9. 0	1 1 0	○		
" 2 0	" " A 2 0	" (8)	8. 5	1 0 0	○		
" 2 1	" " A 2 1	" (9)	8	1 0 0	○		
" 2 2	" " A 2 2	溶液 (1)	8	1 0 0	○		
" 2 3	" " A 2 3	溶液 (2)	8	1 0 0	○		
" 2 4	" " A 2 4	懸濁液 (3)	8. 5	1 0 0	○		
比較例 5	" " B 5	なし	5	1 0	○		

【0135】表 6 の結果より、支持体表面に付加反応性官能基を付与してから平版印刷版を構成することにより、汚れ性を悪化させることなく耐刷性を顕著に向上させることが可能であることがわかる。

【0136】実施例 1 5 ~ 3 0

実施例 4 記載のゾル液 (4) を実施例 1 と同様の A D 基※

※板に乾燥塗布量が  $1 \text{ mg/m}^2$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 1 分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物 2 ~ 7 を乾燥塗布量が  $1.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥させ感光層を形成した。

【0137】

光重合性組成物 2

トリメチロールプロパントリ

(アクリロイルオキシプロピル) エーテル

2. 0 g

線状有機高分子重合体 (B<sub>1</sub>)

2. 0 g

増感剤 (C<sub>2</sub>)

0. 1 3 g

(λ<sub>max</sub> THF 474nm (ε = 7. 4 × 10<sup>4</sup>))光開始剤 (D<sub>1</sub>)

0. 0 9 g

フッ素系ノニオン界面活性剤

0. 0 3 g

メチルエチルケトン

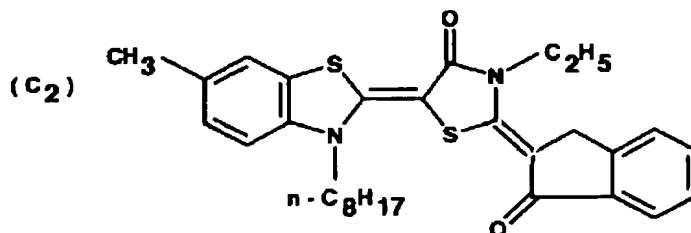
2 0 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

2 0 g

【0138】

★ ★ 【化 4 3】



【0139】(注) 線状有機高分子重合体 (B<sub>1</sub>) 及び  
光重合開始剤 (D<sub>1</sub>) は前記通りである。

☆ 【0140】

☆

光重合性組成物 3 ~ 5

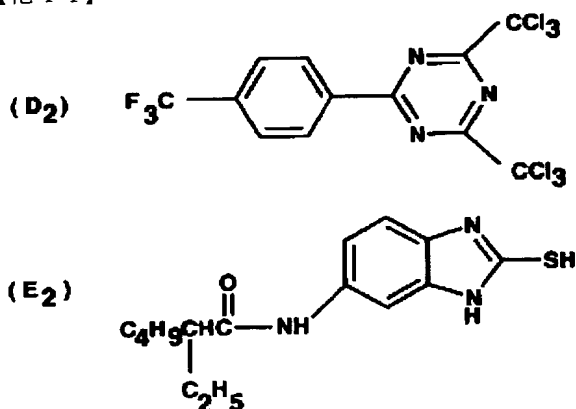
(単位 g)

(29)

55 光重合性組成物	56		
	3	4	5
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	4.0	2.0	2.0
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	2.0	2.0	2.0
増感剤 (C <sub>2</sub> )	0.13	0.13	0.13
光開始剤 (D <sub>2</sub> )	0.1	0.1	0.1
チオ化合物 (E <sub>2</sub> )	0.07	0.07	0.07
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03	0.03	0.03
メチルエチルケトン	20	20	20
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20	20	20

【0141】

【化44】



【0142】(注) 線状有機高分子重合体 (B<sub>1</sub>) 及び増感剤 (C<sub>2</sub>) は上記と同じものである。

光重合性組成物 6

ペンタエリスリトールトリアクリレート	2.0 g
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	2.0 g
増感剤 (C <sub>2</sub> )	0.13 g
光開始剤 (D <sub>2</sub> )	0.1 g
チオ化合物 (E <sub>2</sub> )	0.07 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
メチルエチルケトン	20 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20 g

(注) 線状有機高分子重合体 (B<sub>1</sub>) 及び増感剤 (C<sub>1</sub>) \* 【0143】  
は上記と同じものである。

\*

光重合性組成物 7

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	2.0 g
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	2.0 g
増感剤 (C <sub>2</sub> )	0.13 g
光開始剤 (D <sub>3</sub> )	0.1 g
添加剤 (I)	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
メチルエチルケトン	20 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20 g

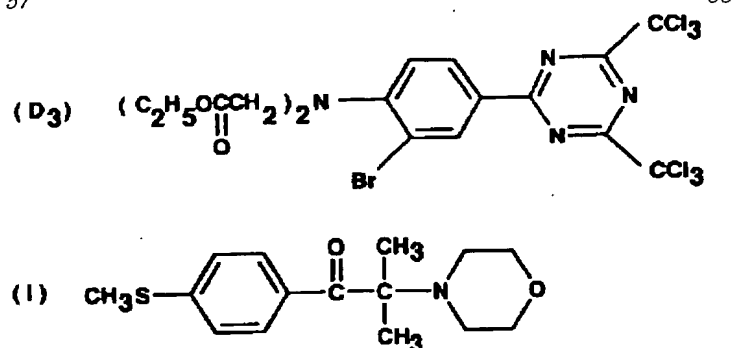
【0144】

【化45】

(30)

57

58



【0145】(注)線状有機高分子重合体(B<sub>1</sub>)及び増感剤(C<sub>2</sub>)は上記と同じものである。こうして得られた感光層の上に、実施例1と同様にしてポリビニルアルコール層を塗設し、感光性平版印刷版A25～A30を得た。

#### 比較例6～11

ゾル液を塗布していないこと以外は上記と全く同様にして、比較用の感光性平版印刷版B6～B11を得た。これらの感光性平版印刷版A25～A30及びB6～B11

\*1を実施例1と同様に画像露光、100℃で5分の加熱及び現像処理して印刷テストを行なった。感光性平版印刷版A26～A30については、画像露光後の加熱処理を行なわない印刷テストもあわせて行なった。つまり、実施例1と同様に画像露光し、そのまま現像処理を行ない、実施例1と同様の印刷テストを行なった。これらの結果をあわせて表7に示す。

【0146】

【表7】

表7-1

				用いたゾル液	用いた光重合性組成物
実施例25	感光性平版印刷版A25	(4)	2		
比較例6	" " B6	なし	"		
実施例26	" " A26	(4)	3		
"	" " A26	"	"		
比較例7	" " B7	なし	"		
実施例27	" " A27	(4)	4		
"	" " A27	"	"		
比較例8	" " B8	なし	"		
実施例28	" " A28	(4)	5		
"	" " A28	"	"		
比較例9	" " B9	なし	"		
実施例29	" " A29	(4)	6		
"	" " A29	"	"		
比較例10	" " B10	なし	"		
実施例30	" " A30	(4)	7		
"	" " A30	"	"		
比較例11	" " B11	なし	"		

表7-2

露光後の加熱 G/S段数 耐刷性 汚れ性

(31)

59				60		
実施例 2 5	感光性平版印刷版 A 2 5	あり	7. 5	1 1 0	○	
比較例 6	〃 〃 B 6	あり	7	4 0	○	
実施例 2 6	〃 〃 A 2 6	あり	8. 5	1 2 0	○	
〃	〃 〃 A 2 6	なし	8	1 1 0	○	
比較例 7	〃 〃 B 7	あり	7	4 0	○	
実施例 2 7	〃 〃 A 2 7	あり	8	1 1 0	○	
〃	〃 〃 A 2 7	なし	8	1 0 0	○	
比較例 8	〃 〃 B 8	あり	6. 5	3 0	○	
実施例 2 8	〃 〃 A 2 8	あり	8. 5	1 2 0	○	
〃	〃 〃 A 2 8	なし	8	1 1 0	○	
比較例 9	〃 〃 B 9	あり	7	4 0	○	
実施例 2 9	〃 〃 A 2 9	あり	8. 5	1 2 0	○	
〃	〃 〃 A 2 9	なし	8	1 0 0	○	
比較例 1 0	〃 〃 B 1 0	あり	7	4 0	○	
実施例 3 0	〃 〃 A 3 0	あり	8	1 1 0	○	
〃	〃 〃 A 3 0	なし	7. 5	1 0 0	○	
比較例 1 1	〃 〃 B 1 1	あり	6. 5	3 0	○	

## 【0147】実施例 3 1 及び比較例 1 2 ～ 1 4

実施例 4 のゾル液 (4) を実施例 1 で使用した A D 基板に乾燥塗布量が  $1 \text{ mg/m}^2$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 1 分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板 \*

\* 上に、実施例 1 で使用した光重合性組成物 1 (実施例 3 1) 及び以下の光重合性組成物 8 ～ 1 0 (比較例 1 2 ～ 1 4) を乾燥塗布重量が  $1.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥させ感光層を形成した。

光重合性組成物 8

トリメチロールプロパントリアクリレート	0. 9 g
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	1 0 g
光開始剤 (D <sub>1</sub> )	0. 2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0. 0 3 g
メチルエチルケトン	2 7 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	1 0 g

光重合性組成物 9

トリメチロールプロパントリアクリレート	2. 0 g
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	6. 6 g
光重合開始剤 (D <sub>1</sub> )	0. 2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0. 0 3 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3 0 g

光重合性組成物 1 0

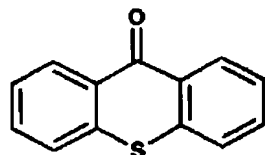
トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシ プロピル) エーテル	2. 0 g
線状有機高分子重合体 (B <sub>1</sub> )	2. 0 g
増感剤 (C <sub>3</sub> )	0. 1 3 g
( $\lambda_{\text{max}}$ MeOH 3 8 0 nm ( $\epsilon = 0. 6 7 \times 10^4$ ))	
光開始剤 (D <sub>1</sub> )	0. 0 9 g
チオ化合物 (E <sub>1</sub> )	0. 0 8 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0. 0 3 g

(32)

61  
メチルエチルケトン 20 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20 g

【0148】

【化46】

(C<sub>3</sub>)

【0149】こうして得られた感光層の上に、実施例1 \* 10

表 8

				用いた ゾル液	用いた 感光性 組成物	画像形成性
実施例 3 1	感光性平版印刷版 A 3 1			(4)	1	G/S 段数8.5、 耐刷性あり
比較例 1 2	〃	〃	B 1 2	(4)	8	画像形成せず
比較例 1 3	〃	〃	B 1 3	(4)	9	画像形成せず
比較例 1 4	〃	〃	B 1 4	(4)	10	画像形成せず

【0151】実施例32及び比較例15～17

実施例4で使用したゾル液(4)を実施例1で使用したAD基板に乾燥重量が1mg/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分乾燥した。このように処理されたアルミニウム板上に、実施例1で使用した光重合性組成物1(実施例32)及び上記光重合性組成物8～10(比較例15～17)を乾燥塗布重量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ感光層を形成した。こうして得られた感光層の上に、実施例1と同様にして、ポリビニルアルコール層を塗設し、感光性平版印刷版A32及びB15～17を得た。ゾル液(4)を塗布していないこと以外は実施例32及び比較例15～17と全く同様にして感光性平版印刷版B18～21を得た。これらの感光性平版印刷版のうち、A32及びB18を実施例1と同様に画像露光、100℃で5分の加熱及び現像※

※処理を行なったが、感光膜面部での照度0.0132mW/cm<sup>2</sup>での露光秒数を調節して、平版印刷版A32でのPSステップガイドのクリアー段数が6.5段となるようにした時に、B18のクリアー段数が何段になるか評価した。また、感光性平版印刷版B15～17及びB19～21は、富士フイルム(株)社製PSライトにて十分に真空引きした後、1mの距離から露光し、100℃で5分の加熱と現像処理を行ない、B15～17の各々のものがクリアー段数6.5段となる露光時間の時に、それに対応してB19～21の各々のものが何段のクリアー段数になるか評価した。耐刷性の評価は実施例1と同様にして行なった。以下の結果を以下の表9にまとめて示す。

【0152】

【表9】

表 9

		用いた 感光性 組成物	ゾル液(4)を 塗布した時	ゾル液(4)を 塗布しない時	耐刷性の 向上度			
		印刷版 名	G/S 段数	印刷版 名	G/S 段数	耐刷性		
実施例 3 2	1	A 3 2	6.5	100	B 1 8	5	10	90
比較例 1 5	8	B 1 5	6.5	30	B 1 9	5	10	20
比較例 1 6	9	B 1 6	6.5	30	B 2 0	5.5	10	20
比較例 1 7	10	B 1 7	6.5	40	B 2 1	5.5	20	20

表中の耐刷性向上度はゾル液(4)の塗布のある場合と 50 無い場合とで、耐刷性がどれだけ違うか、差で表わした



(33)

63

ものである。本発明に従ってゾル液（4）を塗布することにより、耐刷性が顕著に向上すること、及び印刷版と

64

して十分実用し得る耐刷性を有するものを提供し得ることがわかる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 3 F 7/11

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

F I

技術表示箇所